

10/516941

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年12月24日 (24.12.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/106833 A1

(51) 国際特許分類⁷: F02M 25/08

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/07177

(22) 国際出願日: 2003年6月6日 (06.06.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-176650 2002年6月18日 (18.06.2002) JP
特願2002-238797 2002年8月20日 (20.08.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 大阪瓦斯
株式会社 (OSAKA GAS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0046
大阪府 大阪市 中央区平野町四丁目1番2号 Osaka
(JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 関 建司

(53) (SEKI,Kenji) [JP/JP]; 〒577-0821 大阪府 東大阪市 吉
松 1-13-10 Osaka (JP).

(74) 代理人: 三枝 英二, 外 (SAEGUSA,Eiji et al.); 〒
541-0045 大阪府 大阪市 中央区道修町 1-7-1 北浜
TNKビル Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): CA, CN, JP, KR, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイド」を参照。(54) Title: ADSORBENT OF LATENT-HEAT STORAGE TYPE FOR CANISTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE
SAME

A1

(54) 発明の名称: キャニスター用潜熱蓄熱型吸着材及びその製造方法

WO 03/106833

(57) Abstract: An adsorbent of the latent-heat storage type for canisters which can be effectively inhibited from changing in temperature due to the heat of absorption/desorption and has a high butane working capacity; a process for producing the adsorbent; and a canister employing the adsorbent of the latent-heat storage type for canisters. The adsorbent of the latent-heat storage type for canisters comprises: an adsorbent adsorbing a fuel vapor; and a heat-storage material comprising a microencapsulated phase-changing substance which absorbs or releases latent heat depending on temperatures.

(57) 要約: 本発明は、吸脱着熱による温度変化を効果的に抑制することができ、ブタンワーキングキャパシティーの大きなキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法、及びキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材を用いたキャニスターを提供する。蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材とを含むキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法等に関する。

明 細 書

キャニスター用潜熱蓄熱型吸着材及びその製造方法

5

技術分野

本発明は車両の燃料蒸散防止装置いわゆるキャニスター及びその吸着材に関するものである。

10 一般に車両においては、公害対策の関係から、車両の停止時及び走行中に燃料タンクや気化器のフロート室等の燃料貯留室に生じる蒸発燃料をカーボンキャニスターに導いて、吸着材である活性炭に吸着させ、車両の走行時には大気をキャニスターに取り入れ、吸着燃料を脱離させて制御弁介在のもとにエンジンの吸気管に送り込む。

15 一般に、蒸発燃料に対する活性炭の吸着能は活性炭温度が低くなるほど高くなり、一方脱離性能は活性炭温度が高くなるほど高くなる。ところが蒸発燃料が活性炭に吸着される現象は発熱反応であり、蒸発燃料の吸着に伴って活性炭温度が上昇するため、その活性炭の吸着能は低下する。一方、蒸発燃料が活性炭から脱離する現象は吸熱反応であるから、蒸発燃料の脱離に伴って活性炭温度が低下するため、その活性炭の脱離性能は低下する。

そこで、このような問題を解決しうるキャニスターとして、活性炭内にその活性炭よりも比熱の大きな粒状の材料を混入させたものが提案されている。このキャニスターにおいて、活性炭による蒸発燃料の吸着に起因して発生する熱を比熱の大きな材料の温度上昇のために消費させることにより活性炭の温度上昇を抑制し、一方、活性炭からの蒸発燃料の脱離に必要な熱を比熱の大きな材料より供給することにより活性炭の温度低下を抑制し、これにより吸着—脱離特性の向上を図るものである。

しかしながら、このような比熱の大きな材料は金属材料、セラミック等により構成されているが、吸脱着熱に比べてこれらの比熱は小さく、充分な効果を得よ

うとした場合、大量の材料を混入する必要がある。これらの材料自体はほとんど吸着性能を有していないため、温度の面では改善されてもトータルとしての吸着性能は大幅には改善されることはないという問題点があった。

5

発明の開示

本発明は前記の問題点に鑑み、吸脱着熱による温度変化を効果的に抑制することができ、ブタンワーキングキャパシティーの大きなキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法、及びキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材を用いたキャニスターを提供することを目的とする。

10

本発明者は、銳意検討を行なった結果、蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収および放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した粉末の蓄熱材より構成される吸着材とをキャニスター用の吸着材として用いることにより上記の目的を達成することを見出し、本発明を完成した。

15

即ち、本発明は、以下のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材、その製造方法、及び燃料蒸散防止用キャニスターを提供するものである。

項1. 蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材とを含むキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

項2. 吸着材が活性炭、活性アルミナ又はそれらの混合物である項1に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

項3. 蓄熱材の平均粒径が吸着材の平均粒径の1/1000~1/10程度である項1又は2に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

項4. 吸着材の平均粒径が1μm~10mm程度である項1、2又は3に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

項5. 蓄熱材の平均粒径が0.1~500μm程度である項1~4のいずれかに記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

項6. 吸着材の表面に蓄熱材が付着及び/又は添着されてなる項1~5のいずれかに記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

項7. 項1~6のいずれかに記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材とバイン

ダーとからなる成形体のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

項8. 成形体の形状が、ペレット状、ディスク状及びブロック状からなる群から選ばれる少なくとも1つの形状である項7に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

5 項9. 蓄熱材を吸着材の粒子表面に吸着及び／又は添着させることを特徴とする項1～6のいずれかに記載の製造方法。

項10. 蓄熱材を吸着材の粒子表面に静電的に吸着及び／又は添着させることを特徴とする項1～6のいずれかに記載の製造方法。

項11. 蓄熱材と吸着材とを均一混合することを特徴とする項1～6のいずれかに記載の製造方法。

10 項12. 蓄熱材を液状媒体に懸濁させたスラリーと吸着材とを混合し、乾燥することを特徴とする項1～6のいずれかに記載の製造方法。

項13. 蒸散燃料を吸着する吸着材の表面に、温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材を液状媒体に懸濁させたスラリー及び必要に応じてバインダーを含む混合液をスプレーすることを特徴とするキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

項14. 蒸散燃料を吸着する吸着材、並びに温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材の成形体とを、均一に混合することを特徴とするキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

20 項15. 蒸散燃料を吸着する吸着材、温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した粉末状の蓄熱材又は該蓄熱材を液状媒体に懸濁させたスラリー、バインダー及び水を均一に混合し成形することを特徴とするキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

項16. 項13～15のいずれかに記載の製造方法により得られるキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

25 項17. 項1～8及び16のいずれかに記載の潜熱蓄熱型吸着材がキャニスター容器に充填された燃料蒸散防止用キャニスター。

以下、本発明について詳細に説明する。

キャニスター用潜熱蓄熱型吸着材

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、蒸散燃料を吸着する吸着材（以下、単に「吸着材」とも呼ぶ）と温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化を伴う物質（以下「相変化物質」と呼ぶ）をマイクロカプセルに封入した粉末化を伴う物質（以下「相変化物質」と呼ぶ）をマイクロカプセルに封入した粉末の蓄熱材とを混合することにより得られる。すなわち、本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、相変化物質を含む蓄熱材を、キャニスター用の吸着材の熱制御材として用いたことを特徴とする。

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材が適用される蒸散燃料としては、例えば、自動車用ガソリン等が挙げられる。

本発明に使用される蒸散燃料を吸着する吸着材としては、一般的に使用されているキャニスター用の吸着材であればよく、活性炭、活性アルミナ、シリカゲル、ゼオライト、有機金属錯体、シリカ多孔体等、又はそれらの混合物が例示される。好適には活性炭、活性アルミナ、又はそれらの混合物が使用できる。とりわけ活性炭が好ましい。活性炭は、石炭系、ヤシガラ系、木質系、リグニン系等の種々の原料から得られるものを使用でき、水蒸気賦活品；炭酸ガス賦活品；リン酸、塩化亜鉛、アルカリ金属等による薬品賦活品等の活性炭の賦活品を使用できる。

また本発明に適用される吸着材は、蒸散燃料の吸着能を上げるために細孔を有する粒子状又は粉末状のものが好ましい。吸着材の平均粒径は、例えば $1\text{ }\mu\text{m}\sim1\text{ mm}$ 程度であればよい。比表面積は、通常 $500\sim2500\text{ m}^2/\text{g}$ 程度、好ましくは $800\sim2300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度であればよい。細孔径としては $10\sim50\text{ \AA}$ 程度、好ましくは $10\sim35\text{ \AA}$ 程度であればよい。

本発明に使用される蓄熱材は、相変化物質を封入した粉末のマイクロカプセルからなる。

蓄熱材に封入される相変化物質としては、相変化に伴って潜熱の吸収及び放出を生じうる化合物であれば特に限定はない。相変化としては、例えば、固体-液体間の相変化等を例示することができる。相変化物質が相変化を生じうる温度（例えば、融点、凝固点等）はキャニスターの用途に応じて適宜選択することができるが、通常 $0\sim50\text{ }^\circ\text{C}$ 程度であればよい。好ましい化合物としては、例えば、テ

トラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ドコサン等の直鎖の脂肪族炭化水素；天然ワックス；石油ワックス； $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPo}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等の無機化合物の水和物；カプリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸；炭素数が12～15の高級アルコール；パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル等のエステル化合物等が挙げられる。相変化物質は、融点を調整するために上記から選ばれる2種類以上の化合物を併用してもよい。2種以上の相変化物質を併用する場合、各相変化物質の相変化を生じる温度の差が、0～15℃程度となるような組み合わせが好ましい。

また、相変化物質の過冷却現象を防止する為に、必要に応じ、その相変化物質の融点より高融点の化合物を添加しても良い。高融点化合物の具体例としては、脂肪族炭化水素化合物、芳香族化合物、エステル類、カルボン酸類、アルコール類、アマイド類等が挙げられる。高融点化合物は、1種単独で用いても、2種以上を組み合わせてもよい。例えば、ヒマシ油などの混合物でもよい。

芳香族化合物としては、ハロゲン置換ベンゼン、ナフタレン等を例示できる。ハロゲン置換ベンゼンとしては、ジプロモベンゼン、ジクロロベンゼン等のジハロゲン化ベンゼンを例示できる。

エステル類としては、メチルエイコサン酸等のモノアルコールの脂肪酸エステル；リノール酸グリセリド等のグリセリンの脂肪酸エステルを例示できる。

カルボン酸類としては、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデシル酸、エイコサン酸、ヘンイコサン酸、ベヘン酸等の脂肪族カルボン酸；安息香酸等の芳香族カルボン酸等を例示できる。

アルコール類としては、セチルアルコール、ヘプタデカノール、ステアリルアルコール、ノナデカノール、エイコサノール等のモノアルコールを例示できる。

アマイド類としては、エイコサン酸アマイド、ノナデシル酸アマイド、ステアリン酸アマイド、オレイン酸アマイド等の脂肪酸アマイドを例示できる。

高融点化合物の含有濃度は、通常相変化物質に対して0.5wt%～30wt%程度であり、好ましくは1wt%～15wt%程度であればよい。

マイクロカプセルの材料としては、公知の材料を用いることができ、例えば、樹脂等の高分子化合物を例示できる。高分子化合物としては、ホルムアルデヒド

ーメラミン樹脂、メラミン樹脂、ホルムアルデヒドー尿素樹脂、尿素樹脂、尿素
ーホルムアルデヒドーポリアクリル酸共重合体、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、
ポリアクリロニトリル、ポリエチレン、ポリブチルメタクリレート、ゼラチン等
を例示できる。

5 マイクロカプセルの材料と相変化物質の重量比は特に限定はないが、通常 3
0 : 70 ~ 10 : 90 程度であればよい。高融点化合物と相変化物質とを併用す
る場合には、高融点化合物と相変化物質の合計量が、マイクロカプセルの材料の
重量に対して上記範囲内となるように設定することができる。

10 本発明に使用される相変化物質をマイクロカプセル化する方法は、コアセルベ
ーション法、界面重合法、in-situ 法、酵母菌を用いた手法等の公知の方法を用
いることが可能であり、いずれの方法においても本発明の効果は達成するこ
ができる。

15 例えば、相変化物質（及び必要に応じて高融点化合物）を液状媒体中で乳化剤
等を用いて乳化し、これに所望の樹脂に対応する初期縮合物（プレポリマー）を
添加した後、昇温し、重合反応を進めることにより樹脂壁を有し相変化物質（及
び必要に応じて高融点化合物）を含有するマイクロカプセル分散液（スラリー）
を調製することができる。

20 液状媒体としては、水が特に好ましいが、メタノール、エタノール、プロパン
ールなどのアルコール、アセトン等の水混和性の溶媒が使用できる。上記溶媒を
混合して用いてもよい。

マイクロカプセルの形状は、通常球形の粒子であり、該粒子の粒径のコントロ
ールは、カプセル化する際の乳化剤の種類と濃度、乳化時の温度および時間、乳
化方法等の因子により変動するため、実験により最適な条件が設定される。マイ
クロカプセルの平均粒子径は、吸着材との接触面積を考慮して、通常吸着剤の平
均粒子径に対し $1/1000 \sim 1/10$ 程度を有していればよい。具体的には、
25 $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度であればよく、好ましくは、 $0.5 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度で
ある。

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、相変化物質をマイクロカプセル
に封入した蓄熱材と吸着材とが均一になるまで混合され、吸着材粒子の表面に蓄

熱材が付着した混合物である。

キャニスター用潜熱蓄熱型吸着材の製造方法

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、例えば、次のようにして製造することができる。上述の方法等により得られる相変化物質を含むマイクロカプセル分散液（スラリー）と吸着材とを均一になるまで混合し、その混合物を乾燥させることにより粉末の目的物を得ることができる。或いはマイクロカプセル分散液（スラリー）を乾燥して得られる粉末状のマイクロカプセル（蓄熱材）と吸着材とを均一になるまで混合し、粉末の目的物を得ることもできる。上記混合方法としては、例えば、蓄熱材（或いはスラリー）と吸着材とを所定の容器又は袋に入れて振とうする方法、ミキサー、ニーダー等による攪拌機を用いる方法、回転式混合機を用いる方法等の公知の方法を選択できる。乾燥方法も公知の方法を採用しうる。

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、吸着材粒子の表面にこの吸着材よりも小さな粒子径の蓄熱材が付着しており、蓄熱材と吸着材とが接触しているので伝熱効率が高く好ましい。例えば、蓄熱材と吸着材の平均粒子径を上述のようにコントロールすることにより、単に蓄熱材と吸着材を均一に混合しただけであっても、蓄熱材が吸着材の粒子表面に静電的に付着及び／又は添着するので、充填密度が高くなり伝熱効率が大きくなる。また、蓄熱材と吸着材の分級（分離）が抑制されるので、吸脱着時の温度変化を長期間にわたり抑制することができる。

更に、本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、キャニスターからエンジン内への吸着材の飛散を抑えるため、粉末の潜熱蓄熱型吸着材を成形体にすることも可能である。成形は、粉末状の蓄熱材と吸着材を混合して圧縮成形する等の公知の方法により行われる。また、必要に応じ、バインダーと混合して成形してもよい。例えば、成形体は、上記の液状媒体中、蓄熱材、吸着材、及びバインダーを均一に混合して蓄熱材を吸着材表面に吸着及び／又は添着させ、成形することにより得られる。用いるバインダーとしては、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース等のセルロース；フェノール樹脂；ポリビニルアルコール；酢酸ビニル等の一般に使用されているものを制限なく使用できる。成形体の形状としては、ペレット状、ディスク状、ブロック状等が例示される。

上記以外の他の製造方法としては、例えば、ペレット状、破碎された粉末状等の吸着材の表面に、相変化物質を含むマイクロカプセル分散液（上記の、蓄熱材を液状媒体に懸濁させたスラリー）及び必要に応じてバインダーを混ぜた溶液をスプレーし、乾燥することにより、吸着材の表面にマイクロカプセルがコーティングされた本発明の潜熱蓄熱型吸着材を得ることができる。用いるバインダーは、
5 例えは、メチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース等のセルロース；フエノール樹脂；ポリビニルアルコール；酢酸ビニル等の公知のものを採用できる。混合方法、スプレー方法、乾燥方法は、いずれも公知のものを採用できる。

或いは、ペレット状、破碎された粉末状等の吸着材と円柱ペレット状、球状ペ
10 ッレット状、シート状等の一定形状に成形されたマイクロカプセル（蓄熱材）とを、均一に混合することにより本発明の潜熱蓄熱型吸着材を得ることができる。マイクロカプセル（蓄熱材）を成形する方法は、公知の方法を採用でき、成形の際は必要に応じてバインダーを使用してもよい。用いるバインダーは、上述の公知のものを採用できる。

或いは、粉末状の吸着材、粉末状等の蓄熱材又は相変化物質を含むマイクロカ
15 プセル分散液（上記の、蓄熱材を液状媒体に懸濁させたスラリー）、バインダー及び水を均一に混合し成形することにより、本発明の潜熱蓄熱型吸着材を得ることができる。用いるバインダーは、上述の公知のものを採用でき、成形する方法は、公知の方法を採用できる。

本発明の潜熱蓄熱型吸着材において、蓄熱材と吸着材の比率は両者の性能に基づき当業者が適宜決定できる。蓄熱材の混合量は、通常吸着材100重量部に対して、10～100重量部程度であればよい。必要に応じ、バインダーを使用する場合は、バインダーの使用量は、通常吸着材100重量部に対して、1～10重量部程度であればよい。
20

本発明の吸着材は、キャニスターの容器に充填し、該容器に燃料タンクからの蒸散燃料ガスを導入することでガスを吸着させることができる。ガスないし容器の温度は、相変化物質の相変化温度（通常は融点）以下であるのが好ましい。
25

以下に、本発明を実施例により詳細に説明する。尚、本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1

メラミン粉末 5 g に 37 % ホルムアルデヒド水溶液 6.5 g と水 10 g を加え、
5 pH を 8 に調整した後、約 70 ℃ まで加熱しメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物水溶液を得た。pH を 4.5 に調整したスチレン無水酸共重合体のナトリウム塩水溶液 100 g 中に、相変化を伴う化合物として n-オクタデカン 70 g を溶解し液を上記水溶液に激しく攪拌しながら添加し、粒径が約 10 μm になるまで乳化を行った。上記乳化液に上記メラミン-ホルムアルデヒド初期縮合水溶液 10 全量を添加し、70 ℃ で 2 時間攪拌を行った後、pH を 9 に調整しカプセル化を行った。反応終了後、カプセルを吸引ろ過し、乾燥することにより約 15 μm の粒径を有するカプセルを得た。このカプセルと 0.2 mm ~ 3 mm の粒径を有する破碎活性炭を混合比率が活性炭に対してカプセルの量が 15 wt % になるよう均一に混合し、乾燥させることにより目的物であるマイクロカプセルが活性炭の表面に分散した蓄熱型吸着材を得た。なお、用いた活性炭は比表面積 1250 m^2/g 、細孔容積 0.71 m^1/g 、平均細孔径 12 \AA の 0.50 mm ~ 2.36 mm の破碎石炭系活性炭である。

実施例 2

実施例 1 により製造された吸着材に対して、以下の方法でブタンワーキングキャパシティーを測定した。上記の蓄熱型吸着材を 1 L の金属製キャニスターに充填し、25 ℃ で 99 % の n-ブタンを 1 L/min でダウンフローにて吸着させ、出口のブタン濃度が 5000 ppm に達した時停止する。次に、室温で空気を 1.5 L/min で 20 分間キャニスターにアップフローで流し、n-ブタンを脱着させる。この吸脱着を繰り返し行ない、その内の第 4、5 および 6 回目の吸着量および脱着の値の平均値によって、ブタンワーキングキャパシティーを求めた。その結果、ブタンワーキングキャパシティーは 1 L のキャニスター容器に対して 46.7 g/L であった。

比較例 1

実施例 2 と同様にして活性炭のみのブタンワーキングキャパシティーの測定を

行なったところ、1Lのキャニスター容器に対して41.6g/Lであった。

以上の結果から明らかなように、蓄熱材を混入することにより、ブタンワーキングキャパシティーが向上する。

実施例1において相変化を伴う化合物として用いたn-オクタデカンの代わりに、エイコサンを用いて同様の方法で蓄熱型吸着材を得た。それを用いて実施例2と同じ方法によりブタンワーキングキャパシティーを測定したところ、比較例1より向上した。

また、実施例1においてn-オクタデカンの代わりに、カプリル酸を用いて蓄熱型吸着材を得、それを用いて実施例2と同じ方法によりブタンワーキングキャパシティーを測定したところ、比較例1より向上した。

また、実施例1においてn-オクタデカンの代わりに、パルミチン酸メチルを用いて蓄熱型吸着材を得、それを用いて実施例2と同じ方法によりブタンワーキングキャパシティーを測定したところ、比較例1より向上した。

実施例3

メラミン粉末5gに37%ホルムアルデヒド水溶液6.5gと水10gを加え、pHを8に調整した後、約70℃まで加熱しメラミン-ホルムアルデヒド初期縮合物水溶液を得た。pHを4.5に調整したスチレン無水酸共重合体のナトリウム塩水溶液100g中に、相変化を伴う化合物としてn-オクタデカン70g及び過冷却防止剤としてヒマシ油1.4gを溶解した液を上記水溶液に激しく攪拌しながら添加し、粒径が約10μmになるまで乳化を行った。上記乳化液に上記メラミン-ホルムアルデヒド初期縮合水溶液全量を添加し、70℃で2時間攪拌を行った後、pHを9に調整しカプセル化を行った。反応終了後、カプセルを吸引過し、乾燥することにより約15μmの粒径を有するカプセルを得た。このカプセル25重量部とバインダー（カルボキシルメチルセルロース）5重量部を少量の水に分散させ、この分散液に1mm～3mmの粒径を有する破碎活性炭100重量部を添加し均一に混合し、さらに90℃で乾燥させることにより目的物であるマイクロカプセルが活性炭の表面に添着した蓄熱型吸着材を得た。なお、用いた活性炭は比表面積1500m²/g、細孔容積0.96m³/g、平均細孔径約13Åの1mm～3mmの破碎石炭系活性炭である。

実施例4

実施例3により製造された吸着材に対して、以下の方法でブタンワーキングキャパシティーを測定した。上記の蓄熱型吸着材を1Lの金属製キャニスターに充填し、25°Cで99%のn-ブタンを1L/minでダウンフローにて吸着させ、5 出口のブタン濃度が5000 ppmに達した時停止する。次に、室温で空気を1 5L/minで20分間キャニスターにアップフローで流し、n-ブタンを脱着させる。この吸脱着を繰り返し行ない、その内の第4、5および6回目の吸着量および脱着の値の平均値によって、ブタンワーキングキャパシティーを求めた。

10 その結果、ブタンワーキングキャパシティーは1Lのキャニスター容器に対して62.5g/Lであった。また、吸着時の温度は容器の中心部で最高57°Cであり、脱着時の温度は容器の中心部で最低18°Cであった。さらに6回目のヒール量（脱着後に細孔内に残存しているブタンの量）は30.8g/Lであった。

比較例2

15 実施例4と同様にして実施例3の活性炭のみのブタンワーキングキャパシティーの測定を行なったところ、1Lのキャニスター容器に対して56.3g/Lであった。また、吸着時の温度は容器の中心部で最高73°Cであり、脱着時の温度は容器の中心部で最低14°Cであった。

20 さらに、6回目のヒール量（脱着後に細孔内に残存しているブタンの量）は48.2g/Lであった。

以上の結果から明らかなように、相変化物質を含む蓄熱材を混入することにより、ブタンワーキングキャパシティーを向上させ、吸着時の温度上昇率の改善及び脱着性能の向上（ヒール量の低減）による蒸散ガスの排出量（エミッション量）の低減を図ることができる。

25

本発明の効果

本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材をキャニスターに用いることにより、吸着材に対する蒸散燃料の吸着時に、生じた吸着熱は相変化物質を含む蓄熱材へ伝達されて潜熱として蓄熱されるため、吸着材の温度上昇率が低下し、その結果

蒸散燃料の吸着性能は大幅に向上する。また蒸散燃料の脱離時においては該蓄熱材に蓄熱された熱が吸着材に伝熱され吸着材の温度低下を抑制し、より一層蒸散燃料の脱離性能が向上する。そのため、本発明のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材は、従来のキャニスター用吸着材及び比熱の高い物質を混入したキャニスター用吸着材に比べ、蒸散燃料の吸着-脱離性能は格段に向上する。

また、キャニスターの吸着時の発熱による温度上昇が低く抑えられることにより、キャニスター容器の材質を耐熱温度のより低い安価な材料を使用することが可能となり、小型・低コストなキャニスターを供給できる。

請求の範囲

1. 蒸散燃料を吸着する吸着材と温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材とを含むキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。
5
2. 吸着材が活性炭、活性アルミナ又はそれらの混合物である請求の範囲第1に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。
3. 蓄熱材の平均粒径が吸着材の平均粒径の1/1000～1/10程度である請求の範囲第1又は2に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。
- 10 4. 吸着材の平均粒径が1μm～10mm程度である請求の範囲第1、2又は3に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。
5. 蓄熱材の平均粒径が0.1～500μm程度である請求の範囲第1～4のいずれかに記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。
- 15 6. 吸着材の表面に蓄熱材が付着及び／又は添着されてなる請求の範囲第1～5のいずれかに記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。
7. 請求の範囲第1～6のいずれかに記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材とバインダーとからなる成形体のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。
8. 成形体の形状が、ペレット状、ディスク状及びブロック状からなる群から選ばれる少なくとも1つの形状である請求の範囲第7に記載のキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。
20
9. 蓄熱材を吸着材の粒子表面に吸着及び／又は添着させることを特徴とする請求の範囲第1～6のいずれかに記載の製造方法。
10. 蓄熱材を吸着材の粒子表面に静電的に吸着及び／又は添着させることを特徴とする請求の範囲第1～6のいずれかに記載の製造方法。
25
11. 蓄熱材と吸着材とを均一混合することを特徴とする請求の範囲第1～6のいずれかに記載の製造方法。
12. 蓄熱材を液状媒体に懸濁させたスラリーと吸着材とを混合し、乾燥することを特徴とする請求の範囲第1～6のいずれかに記載の製造方法。
13. 蒸散燃料を吸着する吸着材の表面に、温度に応じて潜熱の吸収及び放出

を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材を液状媒体に懸濁させたスラリー及び必要に応じてバインダーを含む混合液をスプレーすることを特徴とするキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

14. 蒸散燃料を吸着する吸着材、並びに温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した蓄熱材の成形体とを、均一に混合することを特徴とするキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

15. 蒸散燃料を吸着する吸着材、温度に応じて潜熱の吸収及び放出を生じる相変化物質をマイクロカプセルに封入した粉末状の蓄熱材又は該蓄熱材を液状媒体に懸濁させたスラリー、バインダー及び水を均一に混合し成形することを特徴とするキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材の製造方法。

16. 請求の範囲第13～15のいずれかに記載の製造方法により得られるキャニスター用潜熱蓄熱型吸着材。

17. 請求の範囲第1～8及び16のいずれかに記載の潜熱蓄熱型吸着材がキャニスター容器に充填された燃料蒸散防止用キャニスター。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07177

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl' F02M25/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' F02M25/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 148924/1986 (Laid-open No. 57351/1988) (Nissan Motor Co., Ltd.), 16 April, 1988 (16.04.88), Full text; all drawings (Family: none)	1-17
Y	JP 10-339218 A (Kabushiki Kaisha Tenekusu), 22 December, 1998 (22.12.98), Full text; all drawings (Family: none)	2-6, 9, 10, 13, 16, 17
Y	US 4869739 A1 (Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha), 26 September, 1989 (26.09.89), Full text; all drawings & JP 64-36962 A	7, 8, 16, 17

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2003 (09.09.03)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/07177

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5418203 A1 (Toyota Gosei Co., Ltd.), 23 May, 1995 (23.05.95), Full text; all drawings & JP 6-10781 A & DE 4320671 A1	11,12,14-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 F02M 25/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 F02M 25/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	日本国実用新案登録出願 61-148924号 (日本国実用新案登録出願公開 63-57351号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム (日産自動車株式会社) 1988.04.16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 10-339218 A (株式会社テネックス) 1998.12.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	2-6, 9, 10, 13, 16, 17

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 正浩

3T 9333



電話番号 03-3581-1101 内線 3355

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	US 4869739 A1 (Toyota Jidosha K abushiki Kaisha) 1989. 09. 26, 全文, 全図 & JP 64-36962 A	7, 8, 16, 17
Y	US 5418203 A1 (Toyota Gosei C o., Ltd.) 1995. 05. 23, 全文, 全図 & JP 6-10781 A & DE 4320671 A1	11, 12, 14-17